

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020822 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/20, 23/22
- (74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09608
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. August 2002 (28.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 42 285.7 29. August 2001 (29.08.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). HÜFFER, Stefan [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). LANG, Gabriele [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). SCHAUSS, Eckard [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/020822 A2

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE MIDDLE MOLECULAR WEIGHT REACTIVE POLYISOBUTENE

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN MITTELMOLEKULARES REAKTIVES POLYISOBUTEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition containing at least one component that contains at least one polyisobutene based on one middle molecular weight polyisobutene and at least another polymer different therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige-Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven polyisobutens und wenigstens einem weiteren, davon verschiedenen Polymer.

Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens ein mittelmolekulares reaktives Polyisobuten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven Polyisobutens und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Polymer.

Organische Polymere (Kunststoffe) können nach sehr unterschiedlichen Kriterien charakterisiert werden. Eine wichtige Polymerklasse sind Thermoplaste. Thermoplaste sind lineare Polymere, die 15 durch Polyaddition (z. B. Polystyrol) oder Polykondensation (z. B. Polycarbonate und Polyarylate aus Bisphenolen) hergestellt werden. Sie liegen amorph ("glasartig") oder kristallin und/oder in Mischformen vor. Oberhalb der Glasübergangstemperatur (amorphe Polymere) oder der Schmelztemperatur werden diese Polymere fließfähig und können durch Extrusion oder Spritzgießen verarbeitet werden. Eine weitere wichtige Polymerklasse sind Polymere mit gummielastischen Eigenschaften (Elastomere), d. h. niedrig vernetzte Polymere mit Glasübergangstemperaturen von in der Regel höchstens 0 °C. Die für Elastomere charakteristische Vernetzung 20 kann irreversibel über kovalente chemische Bindungen oder reversibel über rein physikalische Phänomene erfolgen. Irreversibel vernetzte Elastomere sind von überaus großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Sie werden u. a. durch Vernetzung (Vulkanisierung) von natürlichen und synthetischen Kautschuken 25 hergestellt. Ein Großteil davon dient der Produktion von Gummiartikeln. Zu den reversibel vernetzten Elastomeren zählen beispielsweise Blockcopolymere aus Styrolmonomeren und Dienen, wobei über Letztere eine physikalische Vernetzung erfolgt. Diese verleiht den Polymeren spezielle Verarbeitungseigenschaften, wie 30 z. B. Thermoplastizität. Elastomere mit thermoplastischen Eigenschaften (thermoplastische Elastomere, Elastoplaste, Thermoplaste) sind eine weitere wichtige Polymerklasse, die in der Regel eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten aufweisen. Auch 35 thermoplastische Elastomere haben weite Verbreitung gefunden und dienen beispielsweise zur Herstellung von Dichtungen, Federungssystemen, Schläuchen etc. Eine besonders wichtige Gruppe der

thermoplastischen Elastomere sind die Polystyrole, die zur Modifizierung der Eigenschaften, beispielsweise zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, in Form von Copolymeren oder Blends eingesetzt werden können.

5

Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten auf Polymerbasis mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. Es besteht ein großer Bedarf an Polymeren, die hohe Bruch- und Abriebfestigkeit sowie gute Haftung an Grenzflächen und einfache Verarbeitkeit mit hoher (Form)beständigkeit verbinden. Je nach Anwendung der Polymere wird dabei insbesondere ein bestimmtes Grenzflächenverhalten verlangt. Dabei versteht man unter Grenzflächen (Phasengrenzflächen) im Allgemeinen Flächen, die zwei nicht mischbare Phasen voneinander trennen (Gas-flüssig, Gas-fest, flüssig-fest, flüssig-flüssig, fest-fest). Dazu zählen z. B. Anwendungen, bei denen Kleb-, Haft- oder Dichtwirkung, Flexibilität, Kratz- oder Bruchfestigkeit etc. in Kombination beispielsweise mit thermoplastischem Verhalten gefordert wird. Zu den Marktprodukten mit hohen Anforderungen an das Eigenschaftsprofil der darin eingesetzten Polymere zählen beispielsweise Haftmittel, Haftvermittler, Dichtungsmassen (Dichtstoffe), Klebstoffe, technische Gummiprodukte, Präpolymere zur Vulkanisation, technische Kunststoffe zur Herstellung von Gehäusen, Griffen, Werkzeugen oder anderen technischen Hilfsmitteln.

25

Es ist bekannt, zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften Polymerzusammensetzungen einzusetzen, die zwei oder mehrere Polymere aufweisen. Ein bei solchen Zusammensetzungen häufig beobachtetes Problem ist eine Unverträglichkeit der zur Erzielung bestimmter Eigenschaften gemeinsam formulierten Polymere. Diese kann sich beispielsweise durch teilweises Entmischen und sogenanntes "Ausschwitzen" einer Komponente äußern. Es besteht ein ständiger Bedarf an Polymerzusammensetzungen, die einerseits die gewünschten Eigenschaften aufweisen und andererseits ausreichend stabil gegen Entmischungsphänomene sind.

Die WO-A-01/10969 beschreibt die Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren, die wenigstens einen Polymerblock aufweisen, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist und wenigstens zwei Polymerblöcke aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastisches Dichtungsmaterial.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die gute mechanische Eigenschaften und/oder gute Grenzflächeneigenschaften auf-

weist, einfach verarbeitbar ist, und gegenüber einer Entmischung stabil ist.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch eine Polymerzusammensetzung, enthaltend:

- a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente, die ausgewählt ist unter mittelmolekularem, reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 5000 bis 80000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, Derivate dieses mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens und Mischungen davon,
- b) wenigstens ein von a) verschiedenes Polymer.

Unter einer Polymerzusammensetzung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, wobei es sich um eine reine Mischung im Sinne einer Ausrüstung der Komponente b) durch eine Komponente a) (compound), eine Zusammensetzung, in der die Komponenten über rein physikalische Phänomene miteinander in Wechselwirkung treten oder um eine Zusammensetzung, in der die Komponenten kovalente Bindungen ausbilden, handeln kann. Die Ausbildung kovalenter Bindungen kann dabei sowohl zwischen den Verbindungen nur einer Komponente a) oder b) als auch zwischen einer Verbindung der Komponente a) und einer Verbindung der Komponente b) erfolgen. Dies kann beispielsweise der Fall sein, wenn die Komponente a) ein reaktives Polyisobuten enthält, welches defitionsgemäß endständige Doppelbindungen aufweist. Dabei kann es beispielsweise zu einer Reaktion zwischen den Doppelbindungen des Polyisobutens oder auch zu einer zumindest teilweisen Ppropfung auf eine weitere Polyisobutenkette oder die Komponente b) kommen. Es sind jedoch auch andere Mechanismen vorstellbar. So kann ganz allgemein durch geeignete Wahl der Bedingungen (Temperatur, elektromagnetische Strahlung, Katalysatorzusatz) eine Reaktion zwischen komplementären funktionellen Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente a) und wenigstens einer Verbindung der Komponente b) induziert werden. Geeignete Verbindungen der Komponenten a) und b), geeignete komplementäre funktionelle Gruppen und Reaktionsbedingungen werden im Folgenden beschrieben.

Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis mittelmolekularer, reaktiver Polyisobutene. "reaktive" Polyisobutene unterscheiden sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen in der α - oder β -Position. Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Anteil an α - und/oder β -ständigen Doppelbindungen von mindestens 50 Mol-%, besonders be-

vorzugt mindestens 60 Mol-% und speziell mindestens 80 Mol-% und/ oder ein Derivat davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzten mittelmolekularen Polyisobutene weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von etwa 5000 bis 80000 Dalton, vorzugsweise 10000 bis 50000 Dalton und speziell 20000 bis 40000 Dalton auf. Sie unterscheiden sich darin von niedermolekularen Polyisobutenen mit Molekulargewichten von weniger als 5000 Dalton und hochmolekularen Polyisobutenen mit 10 Molekulargewichten bis zu mehreren 100000 Dalton.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Bevorzugt liegt ihre Dispersizität (M_w/M_n) in einem Bereich von 1,05 bis 4, wie bei- 15 spielsweise 2 bis 3. Sie kann gewünschtenfalls aber auch höher liegen, wie z. B. größer als 5 oder sogar größer als 12.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutenen um im Wesentlichen homopolymere Polyisobutene.

Unter einem im Wesentlichen homopolymeren Polyisobuten wird im Rahmen dieser Erfindung ein Polyisobuten verstanden, das zu mehr als 90 Gew.-% aus Isobuteneinheiten besteht. Geeignete Comonomere sind C₃-C₆-Alkene, bevorzugt n-Buten. Herstellung und Struktur der 25 Oligo-/Polyisobutene sind dem Fachmann bekannt (z. B. Günther, Maenz, Stadermann in Ang. Makrom. Chem. 234, 71 (1996)).

Vorzugsweise werden Polyisobutene eingesetzt, welche gewünschtenfalls als Comonomer bis zu 10 % n-Buten eingebaut enthalten kön- 30 nen. Derartige Polyisobutene werden z. B. aus butadienfreien C₄-Schnitten hergestellt, welche in der Regel produktionsbedingt neben Isobuten auch n-Buten enthalten. Besonders bevorzugt sind Isobuten-Homopolymere.

Besonders geeignete reaktive Polyisobutene sind z. B. die Oppanol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, wie z. B. B10-SFN, 35 B12-SFN, B15-SFN (zahlenmittleres Molekulargewicht M_n = 18000, 25000, 32000 Dalton). Besonders bevorzugt sind Polyisobutene, die zu wenigstens 60 Mol-% mit Methylvinylidengruppen (-C(-CH₃)=CH₂) 40 und/oder Dimethylvinylgruppen (-CH=C(CH₃)₂) terminiert sind.

Geeignete mittelmolekulare, reaktive Polyisobutene und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der EP-A-0 807 641 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

5

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen als Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

- i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung,
 - ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,
 - iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,
 - iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens,
 - v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
 - vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
 - vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
 - viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und
 - ix) Umsetzung mit SO_3 oder einer zur Freisetzung von SO_3 befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.
- i) Alkylierung

6

Zur Derivatisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

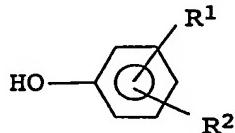
10

Vorzugsweise wird zur Alkylierung eine aktivierte aromatische Verbindung eingesetzt. Geeignete aromatische Verbindungen sind beispielsweise Alkoxyaromaten, Hydroxyaromaten oder aktivierte Heteroaromaten, wie Thiophene.

15

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C₁-C₈-Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,

25



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH₃ stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, 30 Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

35 Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften 40 aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl₃, AlBr₃, BF₃, BF₃·2 C₆H₅OH, BF₃[O(C₂H₅)₂]₂, TiCl₄, SnCl₄, AlC₂H₅Cl₂, FeCl₃, SbCl₅ und SbF₅. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C₁-C₈-)alkylether, wie Dimethylether, 45 Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C₅-C₈-)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol.

Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz.

Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylool sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10 °C und +100 °C durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer oder heteroaromatischer Verbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. Im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutarylphenole werden im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

Zur weiteren Funktionalisierung kann man ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutarylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

40 ii) Epoxidierung

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugs-

weise wird als Peroxiverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoësäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoësäure und 3,5-Dinitroperbenzoësäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann *in situ* aus den entsprechenden Säuren und H₂O₂ gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylool, Hexan oder Heptan.

iii) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z. B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in "Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf voll inhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das mittelmolekulare, reaktive Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalierte Polyisobutene.

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:

- a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

- β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 5 γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

iv) Hydroformylierung

10 Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroformyliertes Polyisobuten erhalten

15 wird.

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co,
20 Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcabsonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel H_xM_y(CO)_zL_q gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L,
40 stehen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren *in situ* in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

10

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das
5 Carbonyl erzeugt wird.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.
10

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder
20 Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, verwendet werden.
25

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie
30 der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip
35 bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.
40

Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die
45 Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt etwa 50 bis 190 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reakti-

11

onsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

- 5 Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Carbonylzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Carbonylzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Carbonylzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.
- 10 15 Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Aldehyde überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der 20 überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden. Dies kann auch in einer zweistufigen Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.
- 25 30 25 Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.

30 A) Oxocarbonsäuren

Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen 35 funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft kann sowohl katalytisch in Gegenwart von Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche 40 verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie z. B. Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch 45

12

in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel
5 eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlen-
mittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Säure-
10 zahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Säurezahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbe-
sondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Säurezahlen für Produkte
mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Ex-
15 trapolation bestimmen.

B) Oxoalkohole

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in
20 Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Um-
setzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funk-
tionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

25 Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangs-
metalle wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc.,
oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabi-
lität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kiesel-
gur, etc., aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalyti-
30 schen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der
Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Ober-
fläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe iv) erfolgt in Abhän-
35 gigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei er-
höhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reak-
tionstemperatur bei etwa 80 bis 150 °C und der Druck bei etwa 50
bis 350 bar.

40 Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen
hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise
weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von
10000 Dalton Alkoholzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere
45 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Mo-
lekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Alkoholzahlen von 0,5
bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Al-

13

koholzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

C) Aminsynthese

5

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

20 Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln $R-NH_2$ und $RR'NH$, worin R und R' beispielsweise für C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_7-C_{20} -Arylalkyl, C_7-C_{20} -Alkylaryl oder 25 Cycloalkyl stehen.

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 30 Dalton Aminzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Aminzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Aminzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- 35 oder Extrapolation bestimmen.

v) Addition von Schwefelwasserstoff und Thiolen

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polysisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptane, Aminomercaptane, Thiocarbonsäuren oder Silanthiole, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen 45 sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel so-

14

wohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Bei der Umsetzung mit 5 Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder AlCl_3 . Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur 10 Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 400 bis 10 nm, bevorzugt 200 bis 15 300 nm, erfolgen.

vi) Silylierung

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polysilisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

25 Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z. B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$) und RhCl_3 . Geeignet sind weiterhin RuCl_3 und IrCl_3 . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder TiCl_4 sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren 30 35 einzusetzen.

Geeignete Silane sind z. B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethylchlorsilan und Trimethylsiloxydichlorsilan; Alkoxy silane, wie Trimethoxysilan, Trimethoxysilan, 40 Methyldimethoxysilan, Phenyldimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. 45 Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z. B. im Bereich von

15

etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z. B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel Fluor-haltige Verbindungen, wie Co, F₃, XeF₂ und Mischungen von PbO₂ und SF₄ eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch Chlor-haltige Reagenzien, wie SO₂Cl₂, PCl₅ etc. eingesetzt werden.

Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette

16

und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

viii) Hydroborierung

5

Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls *in situ* erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird. Geeignete Verfahren zur 10 Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das *in situ* durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -Etherat erzeugt wird, Diisomylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocampheylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

20

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butyether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethyleneglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird *in der Regel* von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 60 °C.

Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die 40 Reaktion mit alkalischen Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

45

ix) Sulfonierung

Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten auch sulfonieren. Geeignete Verfahren zur Sulfonierung sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise von Storey und Lee (J. Polym. Sci. A, 29, 317-325 (1991)), Kennedy und 5 Storey (ACS Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc. 46, 182 (1982)), von Bagrodia, Wilkes, Kennedy (J. Appl. Polym. Sci. 30, 2179-93 (1985)) und in der WO 01/70830 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 10 Geeignete Sulfonierungsmittel sind z. B. SO_3 , SO_3 -Addukte, wie Pyridin- SO_3 oder Dioxan- SO_3 , oder Verbindungen, wie Acetylsulfat, welche SO_3 freisetzen können. Das Acetylsulfat kann dabei auch in situ aus Schwefelsäure und Acetanhydrid hergestellt werden.
- 15 Je nach gewünschtem Sulfonierungsgrad kann das Sulfonierungsreagenz im Über- oder Unterschuss eingesetzt werden, z. B. im Bereich von 1:0,7 bis 1:4 (Mol Olefin:Mol Reagenz). Bevorzugt ist ein Bereich von 1:0,9 bis 1:2,5.
- 20 Die Reaktionstemperatur liegt bei -30 bis 150 °C, bevorzugt bei 0 bis 100 °C. Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, jedoch kann ein höherer (z. B. 1, 5 oder 20 bar) oder niedriger Druck (z. B. 200 oder 600 mbar) vorteilhaft sein.
- 25 Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder bevorzugt in einem unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel, z. B. in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan oder Heptan sowie Kohlenwasserstoffgemischen durchgeführt werden.
- 30 Die bei der Sulfonierung erhaltenen, wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutene können durch Umsetzung mit einer Base zumindest teilweise in Salze überführt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle sowie deren Oxide, Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate, z. B. Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , 35 K_2CO_3 , CaCO_3 , NaOH , KOH , CaO und MgO . Ebenso kann NH_3 z. B. als Lösung in Wasser oder können organische Amine zur Salzherstellung eingesetzt werden.
- 40 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutenderivats durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einer mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter den zuvor beschriebenen Reaktionsschritten i) bis ix).

18

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die durch ein solches Verfahren erhältlichen Polyisobutenderivate.

Die erfindungsgemäß eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutene sowie ihre zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Derivate eignen sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen mit guten Grenzflächeneigenschaften und/oder dauerhaft guten mechanischen Eigenschaften. So weisen sie enthaltende Polymerzusammensetzungen, beispielsweise eine sehr gute Kleb- oder Dichtwirkung, Haf-
tung und/oder Flexibilität auf. Sie eignen sich weiterhin in vor-
teilhafter Weise zur Verbesserung der Abriebfeste und/oder Kratz-
festigkeit von Polymeroberflächen. Des Weiteren sind mittelmole-
kulare, reaktive Polyisobutene und ihre Derivate gut verträglich
mit einer großen Anzahl von Polymeren. Dies kann sowohl aus einer
Befähigung zu einer physikalischen Wechselwirkung mit diesen Po-
lymeren als auch aus einer Befähigung zur Ausbildung von kovalen-
ten Bindungen herrühren. Vorteilhafterweise zeigen die erfin-
dungsgemäß Polymerzusammensetzungen somit eine nur sehr geringe
Neigung zu Entmischungsphänomenen, was sich beispielsweise bei
aus dem Stand der Technik bekannten Polymerzusammensetzungen in
einem Ausschwitzen einer der Komponenten äußert.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente b) ausgewählt unter Elastomeren mit einer Glasübergangstemperatur T_g von höchstens 0 °C, bevorzugt höchstens -10 °C.

Vorzugsweise ist das Elastomer ausgewählt unter Acrylatkautschuken (ACM), chlorsulfonierte Polyethylen (A-CSM), Copolymeren von Alkylacrylaten mit Ethylen (AEM), Polyester-Urethanen (AU), bro-
mierten Butylkautschuken (BIIR), Polybutadien (BR), chlorierten Butylkautschuken (CIIR), chloriertem Polyethylen (CM), Epichlor-
hydrin (CO), Polychloropren (CR), sulfuriertem Polyethylen (CSM), Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymeren (ECO), Ethylen-Acrylni-
tril-Copolymeren (ENM), epoxidierten Naturkautschuken (ENR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM), Ethylen-Propylen-Copo-
lymeren (EPM), Polyether-Urethanen (EU), Ethylen-Vinylacetat-Co-
polymeren (EVM), Fluorkautschuken (FKM), Fluorsilicon-Kautschuken (FVMO), Propylenoxid-Allylglycidylether-Copolymeren (GPO), Isobu-
ten-Isopren-Copolymeren (IIR), Isoprenkautschuken (IR), Nitril-
kautschuken (NBR), Naturkautschuk (NR), Thioplasten (OT), Styrol-
Butadien-Kautschuken (SBR), Carboxygruppen-haltigen Acrylnitril-
Butadien-Kautschuken (XNBR), Carboxygruppen-haltigen Styrol-Buta-
dien-Kautschuken und Mischungen davon.

19

Bevorzugt umfasst die Komponente b) der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung wenigstens eine Elastomer, das wenigstens eine aromatische und/oder heteroaromatische Gruppe aufweist. Bevorzugt enthalten diese Elastomere Styrol und/oder ein Styrolderivat in 5 einpolymerisierter Form. Besonders bevorzugt umfasst die Komponente b) ein Styrol/Butadien-Elastomer. Diese enthalten das Butadien vorzugsweise in 1,4-Verknüpfung, wobei jedoch auch Anteile von 1,2-Verknüpfung enthalten sein können. Bevorzugt sind Styrol/Butadien-Elastomere, die einen Styrolanteil im Bereich von 10 bis 10 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, enthalten. Styrol/Butadien-Elastomere haben als Synthesekautschuk weite Verbreitung gefunden und dienen beispielsweise der Verwendung in Schuhsohlen, Förderbändern und weiteren technischen Artikeln. Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein Styrol/Butadien-Elastomer b) zeichnen sich durch eine hohe Abriebfestigkeit und gute Verträglichkeit der Komponenten aus.

20 Eine zweite bevorzugte Ausführungsform sind Polymerzusammensetzungen, enthaltend:

- a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis eines mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die zur Reaktion mit einer komplementären funktionellen Gruppe einer Verbindung der Komponente b) befähigt ist,
- 25 b) wenigstens eine von a) verschiedene Polymerkomponente, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die zur Reaktion mit einer komplementären funktionellen Gruppe einer Verbindung der Komponente a) befähigt ist,
- c) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die ausgewählt ist unter Photoinitiatoren, Verbindungen, die befähigt sind, thermisch Radikale zu bilden und Katalysatoren, und
- 35 d) üblichen Additiven.

Als "komplementäre funktionelle Gruppen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung miteinander 45 reagieren können. "Komplementäre Verbindungen" sind Paare von Verbindungen, die zueinander komplementäre funktionelle Gruppen

20

aufweisen. Die Komponente b) ist dabei nicht auf Verbindungen mit elastomeren Eigenschaften beschränkt.

Bevorzugte komplementäre funktionelle Gruppen der Verbindungen
5 der Komponenten a) und b) sind ausgewählt unter den komplementären funktionellen Gruppen der nachfolgenden Übersicht.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

| | Komponente a) | Komponente b) |
|----|---------------------------|---|
| 10 | endständige Doppelbindung | aromatische Gruppe heteroaromatische Gruppe -SH, -SiR ₂ H, Enophil |
| 15 | Epoxy | -OH -COOH, -SH, -NHR, -NR ₂ |
| | Carbonsäureanhydrid | -OH, -SH -NH ₂ |
| 20 | -OH | -NCO, -CR ₂ Hal Epoxy Carbonsäureanhydrid, -COOH |
| | -COOH | Epoxy -SH, -OH |
| 25 | -NH ₂ | Carbonsäureanhydrid, -COOH, -CH ₂ Hal |
| | -SH | -COOH, -SH |
| 30 | -Si(OR) ₃ | -Si(OR ₃), -OH, -NH ₂ |

Hal = Chlor, Brom

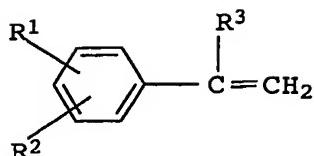
R = Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl.

35 Bevorzugt umfasst die Komponente a) wenigstens ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit endständigen Doppelbindungen und die Komponente b) wenigstens eine aromatische und/oder heteroaromatische Gruppe. Die Ausbildung kovalenter Bindungen erfolgt dann vorzugsweise in Gegenwart eines für die Friedel-Crafts-Alkylierung geeigneten Katalysators, und unter Reaktionsbedingungen, wie sie zuvor in Schritt i) beschrieben wurden.

40 Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt unter Polymeren, die

I) wenigstens eine Styrolverbindung der Formel

5



worin

10 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy oder Halogen stehen,
R³ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, und

15 II) gegebenenfalls wenigstens ein von I) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer mit mindestens einer α,β-ethylenisch ungesättigten Doppelbindung,
einpolymerisiert enthalten.

20 Die Styrolverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol und den isomeren Vinyltoluolen.

Vorzugsweise sind die Monomere II) ausgewählt unter Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit
25 C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinylalkohol oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C₂-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, N-Vinylamiden, N-Vinylactamen, primären Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, Vinyl- und Allyl-substituierten heteroaromatischen Verbindungen, α,β-ethylenisch ungesättigten Nitrilen und Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere II) sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Dodecylvinylether, Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, 2- und 4-Vinylpyridin, -allylpyridin, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon.

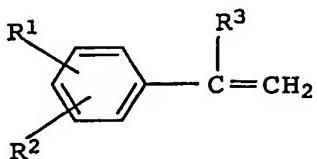
45

Bevorzugt ist die Komponente b), ausgewählt unter Polymeren, die

22

- I) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I) bis III), wenigstens einer Styrolverbindung der Formel

5



10 worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen

15 II) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I) bis III), wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon und

20 III) 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von I) und II) verschiedenen, damit copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

einpolymerisiert enthalten.

25

Die Herstellung der Polymere b) erfolgt beispielsweise durch radikalische Polymerisation nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählt die radikalische Polymerisation in Masse, Emulsion, Suspension und in Lösung, vorzugsweise die Emulsions-30 und Lösungspolymerisation. Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 120 °C, bevorzugt 40 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium für die Lösungspolymerisation kann sowohl nur aus einem organischen Lösungsmittel als auch aus Mischungen aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren, organischen Lösungs-35 mittel bestehen. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketonen, Tetrahydrofuran etc. Die Lösungspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Monomerenzu-40 lauf, Stufen- und Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist im Allgemeinen das Zulaufverfahren, bei dem man gegebenenfalls einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über einen oder auch 45 mehrere, räumlich getrennte Zuläufe, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Auf-

23

rechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zu- führt.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übli-
5 che Peroxo- oder Azoverbindungen eingesetzt. Dazu zählen z. B.
Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethyl-
hexanoat, Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butyl-
peroxy)hexan, aliphatische oder cycloaliphatische Azoverbindun-
gen, z. B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbu-
10 tyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azo-
bis(1-cyclohexancarbonitril), 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril,
4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und deren Alkalimetall- und Am-
moniumsalze, z. B. das Natriumsalz, Dimethyl-2,2'-azobisisobuty-
rat, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis(2-ami-
15 dinopropan) und die Säureadditionssalze der beiden zuletzt ge-
nannten Verbindungen, z. B. die Dihydrochloride.

Ferner kommen als Initiatoren Wasserstoffperoxid, Hydroperoxide
in Kombination mit Reduktionsmitteln und Persalze in Frage. Ge-
20 eignete Hydroperoxide sind beispielsweise t-Butylhydroperoxid,
t-Amylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Pinanhydroperoxid je-
weils in Kombination mit beispielsweise einem Salz der Hydroxy-
methansulfinsäure, einem Eisen (II)-Salz oder Ascorbinsäure. Ge-
eignete Persalze sind insbesondere Alkalimetallperoxidisulfate.

25 Die verwendete Initiatormenge, bezogen auf die Monomere, liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere.

30 Zur Erzielung des gewünschten Molekulargewichts kann der Einsatz eines Reglers angebracht sein. Als Regler eignen sich beispiels-
weise Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd,
n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumfor-
miat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Wei-
35 terhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch
gebundener Form enthalten, wie Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsul-
fid, Diphenylsulfid etc., oder Regler, die Schwefel in Form von
SH-Gruppen enthalten, wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder
n-Dodecylmercaptan. Geeignet sind auch wasserlösliche, schwefel-
40 haltige Polymerisationsregler, wie beispielsweise Hydrogensulfite
und Disulfite. Weiterhin eignen sich als Regler Allylverbindun-
gen, wie Allylalkohol oder Allylbromid, Benzylverbindungen, wie
Benzylchlorid oder Alkylhalogenide, wie Chloroform oder Te-
trachlormethan.

24

Gewünschtenfalls setzt man der Polymerlösung im Anschluss an die Polymerisationsreaktion einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren zu und erhitzt die Polymerlösung, z. B. auf die Polymerisationstemperatur oder auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, um die Polymerisation zu vervollständigen. Geeignet sind die oben angegebenen Azoinitiatoren, aber auch alle anderen üblichen, für eine radikalische Polymerisation in wässriger Lösung geeignete Initiatoren, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxyde, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester und Wasserstoffperoxid. Hierdurch wird die Polymerisationsreaktion zu einem höheren Umsatz, wie z. B. von 99,9 %, geführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung wie zuvor beschrieben, bei dem man wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein davon verschiedenes Polymer b) innig miteinander in Kontakt bringt.

Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat und die Komponente b) wenigstens ein Polymer, die jeweils wenigstens eine zur Reaktion miteinander befähigte komplementäre funktionelle Gruppe aufweisen, und wobei das Inkontaktbringen unter Bedingungen erfolgt, unter denen zumindest ein Teil der funktionellen Gruppen reagiert.

Bezüglich der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, beispielsweise durch Compoundierung mit oder ohne Lösungsmittel, Coextrusion oder Kneten wird auf Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6. Ausgabe, 2000 Electronic Edition, Kapitel "Polymér Blends" verwiesen, worauf hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

35

Beispiele

1. Umsetzung eines Polyisobutens mit einem Styrol/Butadien-Copolymer nach Friedel-Crafts

40

15 g eines Polyisobutens mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 32000, einer Dispersizität PD von 2,0, einem α -Olefingehalt von 60 % und einem β -Olefingehalt von 33 % werden in 50 ml CHCl₃ gelöst. 100 g eines Copolymers aus Butadien und Styrol (Krylene 1500® von der Bayer AG) werden in 650 ml CHCl₃ gelöst. Die Lösungen werden in einem 2 l-Vierhalskolben gemischt. Es wird eine Probe entnommen und anschließend zu dem verbleibenden Ansatz

25

2,21 g BF_3 -Phenolkomplex bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wird 8 h im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C gehalten und dann unter kräftigem Rühren in 3 l Isopropanol eingetragen, wobei das Polymer als grauweiße, gummielastische Masse ausfällt. Es wird 5 über Nacht im Trockenschrank bei 70 °C, 200 mbar getrocknet: 102 g = 87 % Ausbeute. Die Probe wird analog aufgearbeitet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Probe zeigt zwei Vinylidenprotonensignale ($\delta = 4,7$ und 4,8 ppm), welche im Produkt verschwunden sind. Nach 10 Wochen Lagerzeit schwitzt Polyisobutene aus der Probe aus (klebrige Oberfläche), während das Produkt unverändert ist.

2. Umsetzung eines Polyisobutens mit Phenol nach Friedel-Crafts

15 100 g (5,6 mmol) eines Polyisobutens ($M_n = 18000$, PD = 2,1, α -Olefingehalt 65 %, β -Olefingehalt 30 %) werden in 500 ml CHCl_3 gelöst. 2,4 g Phenol (25 mmol) werden in 10 ml CHCl_3 gelöst. Die Lösungen werden im 1 l-Vierhalskolben gemischt. Es werden 2,56 g (10 mmol) BF_3 -Phenolkomplex bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt, dann unter kräftigem Rühren in 2 l Methanol eingetragen, wobei das Polymer als helle, zähe, elastische Masse ausfällt. Diese wird abgetrennt und über Nacht im Trockenschrank bei 70 °C, 200 mbar getrocknet: 95 g (= 94,5 % Ausbeute) 4-Polyisobutenylphenol.

25 Das ^1H -NMR-Spektrum der Probe in CD_2Cl_2 zeigt folgende Signale: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 1,9H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5 ppm (Singulett 660H), 1,05 ppm (Singulett 1950H).

30 3. Umsetzung eines Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid (En-Reaktion)

382 g (15 mmol) eines Polyisobutens ($M_n = 25000$, PD = 2,0, α -Olefingehalt 69 %, β -Olefingehalt 25 %) werden in einem 500 ml-Vierhalskolben mit aufgesetztem Luftkühler (30 cm) vorgelegt. Unter Stickstoff wird auf 170 °C aufgeheizt, dann wird 30 min. auf 5 mbar evakuiert. 2,6 g Maleinsäureanhydrid werden zugegeben und 130 min. bei 215 °C unter leichtem Stickstoffstrom gerührt. Dann werden weitere 2 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt und weitere 110 min. bei 225 °C gerührt. Überschüssiges Maleinsäureanhydrid wird bei 180 °C 3 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Der Ansatz wird in Hexan gelöst, druckfiltriert und wieder am Rotationsverdampfer eingeengt (bis 180 °C 3 mbar). Es resultieren 360 g einer zähen, elastischen Masse aus Polyisobutenylsuccinsäureanhydrid; Ausbeute 94 %.

26

Das Infrarotspektrum der Probe zeigt die CO-Schwingungen (ν_{CO}) bei 1860 und 1779 cm^{-1} . Die Verseifungszahl (VZ) betrug 3,5.

4. Sulfonierung eines Polyisobutens

5

250 g (0,01 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von Mn = 25000 Dalton und einer Polydispersizität Mw/Mn = 2,0 und einem α -Olefingehalt von 69 % werden in 1 l n-Hexan gelöst. Bei 20 bis 25 °C werden 2 g (0,02 mol) Acetanhydrid zugegeben und anschließend 1,5 g (0,015 mol) Schwefelsäure. Man lässt über Nacht ausreagieren und bricht die Reaktion mit 200 ml Methanol ab. Die Methanolphase wird abgetrennt und es wird noch 3-mal mit 200 ml Methanol gewaschen. Die Hexanphase wird am Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Es werden 248 g einer hellen, harzartigen, elastischen Masse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 16 Scans bei 500 MHz):

5,4 ppm (Singulett, 0,9 H); 5,3 ppm (Singulett, 1,1 H); 3,8 ppm (Singulett, 1 H); 2,2 ppm (Singulett, 0,9 H); 1,5 ppm (Singulett, 890 H); 1,05 ppm (Singulett, 2680 H)

5. Umsetzung mit Thiolen

250 g (0,01 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von Mn = 25000 Dalton und einer Polydispersizität Mw/Mn = 2,0 und einem α -Olefingehalt von 69 % werden in 500 ml n-Hexan gelöst, dann werden 2 g (0,018 mol) Thiophenol zugesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 1,3 g BF_3 -Phenolkomplex gestartet. Man lässt über Nacht ausreagieren (insgesamt 18 h) und bricht die Reaktion mit 200 ml Methanol ab. Die Methanolphase wird abgetrennt und es wird noch 3-mal mit 200 ml Methanol gewaschen. Die Hexanphase wird am Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Es werden 245 g einer hellen, harzartigen, elastischen Masse erhalten: Polyisobutetyl, Phenylsulfan.

35

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2 , 16 Scans bei 500 MHz):

7,5 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 2 H); 7,3 ppm (überlagerte Triplets, 3 H); 1,5 ppm (Singulett, 880 H); 1,05 ppm (Singulett, 2700 H)

40

6. Epoxid des Polyisobutens

Im 2 l-Vierhalskolben wird die Lösung von 500 g (0,02 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von Mn = 25000 Dalton und einer Polydispersizität Mw/Mn = 2,0 und einem α -Olefingehalt von 69 % in 600 ml Toluol vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zusage von 0,9 g (20 mmol) Ameisensäure. Es wird auf 80 °C erwärmt

und 1,4 g (20 mmol) H₂O₂-Lösung zugetropft. Es wird 45 min. bei 90 °C gerührt. Die wässrige Phase wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur abgetrennt. Anschließend wird 0,5 g (10 mmol) Ameisensäure zur organischen Lösung gegeben, erneut auf 80 °C erhitzt und 5 0,7 g (10 mmol) H₂O₂-Lösung zugetropft. Nach 1 h bei 90 °C wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit 100 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung, 100 ml Wasser und 100 ml gesättigte FeSO₄·7H₂O-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird bei 100 °C/5 mbar am Rotationsverdampfer eingeengt. 496 g Polyisobutenepoxid als helle, weichharzartige Masse.

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, 16 Scans bei 500 MHz):
2,6 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 0,7 H); 2,55 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 0,7 H); 1,85 ppm (Singuletts, 3X0,3 H);
15 1,8 ppm (Singuletts, 3X0,3 H); 1,5 ppm (Singulett, 880 H),
1,05 ppm. (Singulett, 2700 H)

7. Aminoalkyliertes Polyisobutenylphenol

20 580 g eines gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyisobutenylphenols werden in 580 g Xylol gelöst und in einem 2 l-Vierhalskolben vorgelegt. Man setzt 7 g Formaldehydlösung (37 %) zu und röhrt 30 min. bei 90 °C. Dann gibt man 10 g Dimethylaminolösung (40 %) zu und kreist bei 160 °C Wasser aus. Anschließend wird die Lösung am 25 Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Man erhält 567,5 g einer hochviskosen Flüssigkeit.

Nach ¹H-NMR (FT-NMR, 500 MHz, 16 Scans, CD₂Cl₂) ist kein Polyisobutenylphenol mehr vorhanden.

30 Bei 3,6 ppm (Ar-CH₂-N(CH₃)₂) und 2,28 ppm (Ar-CH₂-N(CH₃)₂) sind neue Signale zu sehen, die einem N,N-Dimethyl-2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzylamin entsprechen.

35

40

45

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung, enthaltend:

5

- a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente, die ausgewählt ist unter mittelmolekularem, reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 5000 bis 80000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, Derivate dieses mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens und Mischungen davon,

- b) wenigstens ein von a) verschiedenes Polymer.

15

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Gehalt an α - und/oder β -ständigen Doppelbindungen von mindestens 60 Mol-%.

20 3.

- Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

- i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung,

- ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,

35

- iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion,

- iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens,

40

45

29

- v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 5 5 vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 10 10 vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 15 15 viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und
- 20 20 ix) Umsetzung mit SO_3 oder einer zur Freisetzung von SO_3 befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.
4. zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man die in Schritt i) erhaltene Verbindung einer weiteren Funktionalisierung durch 25 25 Umsetzung mit wenigstens einem Aldehyd und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierten Verbindung unterzieht.
- 30 30 5. zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man im Schritt iii) als Alken Maleinsäureanhydrid einsetzt und ein wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen funktionalisiertes Polyisobutene erhält.
- 35 35 6. zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei man das teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen funktionalisierte Polyisobutene einer weiteren Funktionalisierung unterzieht, die ausgewählt ist unter:
- 40 40 a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

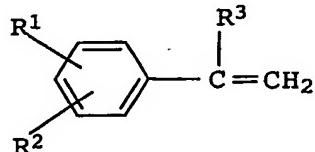
30

- β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 5 γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man die in Schritt iv)
10 erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer weiteren Funktionalisierung unterzieht, die ausgewählt ist unter:
- 15 A) Umsetzung in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 20 B) Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 25 C) Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens.
- 30 8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man das in Schritt ix) erhaltene, teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobuten einer Neutralisierung mit einer Base unterzieht.
- 35 9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wo-
bei die Komponente b) ausgewählt ist unter Elastomeren mit
einer Glasübergangstemperatur T_g von höchstens 0 °C, bevorzugt
höchstens -10 °C.
- 40 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Elastomer ausge-
wählt ist unter: Acrylatkautschuken (ACM), chlorsulfonierte
Polyethylen (A-CSM), Copolymeren von Alkylacrylaten mit Ethy-
len (AEM), Polyester-Urethanen (AU), bromierten Butylkaut-
schukken (BIIR), Polybutadien (BR), chlorierten Butylkautschuk-
ken (CIIR), chloriertem Polyethylen (CM), Epichlorhydrin
(CO), Polychloropren (CR), sulfuriertem Polyethylen (CSM),
Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymeren (ECO), Ethylen-Acryl-
nitril-Copolymeren (ENM), epoxidierten Naturkautschukken
(ENR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM), Ethylen-
Propylen-Copolymeren (EPM), Polyether-Urethanen (EU), Ethy-
len-Vinylacetat-Copolymeren (EVM), Fluorkautschukken (FKM),
Fluorsilicon-Kautschukken (FVMQ), Propylenoxid-Allylglycidyle-

31

ther-Copolymeren (GPO), Isobuten-Isopren-Copolymeren (IIR), Isoprenkautschuk (IR), Nitrilkautschuk (NBR), Naturkautschuk (NR), Thioplasten (OT), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Carboxygruppen-haltigen Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (XNBR), Carboxygruppen-haltigen Styrol-Butadien-Kautschuk und Mischungen davon.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wo bei die Komponente b) ausgewählt ist unter Polymeren, die
10 I) wenigstens eine Styolverbindung der Formel



- 15 worin
20 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy oder Halogen stehen,
 R^3 für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, und
25 II) gegebenenfalls wenigstens ein von I) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung,
einpolymerisiert enthalten.

- 30 12. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 beschrieben, bei dem man wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein davon verschiedenes Polymer b) innig miteinander in Kontakt bringt.
35
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat und die Komponente b) wenigstens ein Polymer umfasst, die jeweils wenigstens eine zur Reaktion miteinander befähigte komplementäre funktionelle Gruppe aufweisen und wobei das Inkontaktbringen unter Bedingungen erfolgt, unter denen zumindest ein Teil der funktionalen Gruppen reagiert.
40
14. Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutenderivats durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in

32

einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

- 5 i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung, und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 10 ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,
- 15 iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion, und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 20 iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 25 v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol in Gegenwart eines Katalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 30 vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 35 vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators oder elektromagnetischer Strahlung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 40 viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und

33

ix) Umsetzung mit SO₃ oder einer zur Freisetzung von SO₃ befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.

5

15. Polyisobutenderivat, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 14.

10**15****20****25****30****35****40****45**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020822 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 23/20, 23/22**

(74) Anwalt: **POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR)**, Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09608

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 2002 (28.08.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 42 285.7 29. August 2001 (29.08.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HÜFFER, Stefan** [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **LANG, Gabriele** [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). **MACH, Helmut** [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). **RATH, Hans, Peter** [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 12. September 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/020822 A3

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE MIDDLE MOLECULAR WEIGHT REACTIVE POLYISOBUTENE

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN MITTELMOLEKULARES REAKTIVES POLYISOBUTEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition containing at least one component that contains at least one polyisobutene based on one middle molecular weight polyisobutene and at least another polymer different therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige-Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven polyisobutens und wenigstens einem weiteren, davon verschiedenen Polymer.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/20 C08L23/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-------------------------|
| X | WO 01 27172 A (BASF AG ; RATH HANS PETER (DE)) 19 April 2001 (2001-04-19) the whole document | 1-3,5, 8-15 4,6,7 |
| X | EP 0 807 641 A (BASF AG) 19 November 1997 (1997-11-19) cited in the application the whole document | 1,9-12 |
| Y | EP 0 849 282 A (CIBA GEIGY AG) 24 June 1998 (1998-06-24) page 9, line 13 | 4,6,7 |
| Y | DE 19 20 187 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13 November 1969 (1969-11-13) the whole document | 4,6,7 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2003

Date of mailing of the international search report

26/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ;MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14 May 1998 (1998-05-14) the whole document --- | 1-15 |
| E | WO 02 092645 A (BASF AG ;BERG THOMAS (DE); FISCHER KLAUS (DE); MACH HELMUT (DE); H) 21 November 2002 (2002-11-21) the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09608

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|
| WO 0127172 | A | 19-04-2001 | DE AU CN WO EP HU | 19948947 A1 1271501 A 1378566 T 0127172 A1 1240216 A1 0203150 A2 | 12-04-2001 23-04-2001 06-11-2002 19-04-2001 18-09-2002 28-12-2002 |
| EP 0807641 | A | 19-11-1997 | DE AT DE EP ES US | 19619267 A1 204305 T 59704270 D1 0807641 A2 2162153 T3 5910550 A | 20-11-1997 15-09-2001 20-09-2001 19-11-1997 16-12-2001 08-06-1999 |
| EP 0849282 | A | 24-06-1998 | EP JP US | 0849282 A2 10182733 A 6127327 A | 24-06-1998 07-07-1998 03-10-2000 |
| DE 1920187 | A | 13-11-1969 | DE GB NL | 1920187 A1 1194286 A 6902357 A | 13-11-1969 10-06-1970 28-10-1969 |
| WO 9820053 | A | 14-05-1998 | DE AT AU AU BR CZ DE DK WO EP ES GR HU JP KR NO NZ PL PT SK TR US | 19645430 A1 201420 T 747797 B2 7001898 A 9712737 A 9901533 A3 59703618 D1 935620 T3 9820053 A1 0935620 A1 2158601 T3 3035947 T3 9904283 A2 2001503464 T 2000053025 A 992141 A 335418 A 333069 A1 935620 T 56399 A3 9900973 T2 6133209 A | 07-05-1998 15-06-2001 23-05-2002 29-05-1998 19-10-1999 15-09-1999 28-06-2001 06-08-2001 14-05-1998 18-08-1999 01-09-2001 31-08-2001 28-04-2000 13-03-2001 25-08-2000 04-05-1999 22-12-2000 08-11-1999 28-09-2001 14-02-2000 21-07-1999 17-10-2000 |
| WO 02092645 | A | 21-11-2002 | DE WO | 10123553 A1 02092645 A1 | 21-11-2002 21-11-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09608

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L23/20 C08L23/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 01 27172 A (BASF AG ;RATH HANS PETER (DE)) 19. April 2001 (2001-04-19) | 1-3,5, 8-15 |
| Y | das ganze Dokument --- | 4,6,7 |
| X | EP 0 807 641 A (BASF AG) 19. November 1997 (1997-11-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1,9-12 |
| Y | EP 0 849 282 A (CIBA GEIGY AG) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Seite 9, Zeile 13 --- | 4,6,7 |
| Y | DE 19 20 187 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13. November 1969 (1969-11-13) das ganze Dokument --- | 4,6,7 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. März 2003

26/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09608

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Belr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ;MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) das ganze Dokument --- | 1-15 |
| E | WO 02 092645 A (BASF AG ;BERG THOMAS (DE); FISCHER KLAUS (DE); MACH HELMUT (DE); H) 21. November 2002 (2002-11-21) das ganze Dokument ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09608

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| WO 0127172 | A | 19-04-2001 | DE | 19948947 A1 | | 12-04-2001 |
| | | | AU | 1271501 A | | 23-04-2001 |
| | | | CN | 1378566 T | | 06-11-2002 |
| | | | WO | 0127172 A1 | | 19-04-2001 |
| | | | EP | 1240216 A1 | | 18-09-2002 |
| | | | HU | 0203150 A2 | | 28-12-2002 |
| EP 0807641 | A | 19-11-1997 | DE | 19619267 A1 | | 20-11-1997 |
| | | | AT | 204305 T | | 15-09-2001 |
| | | | DE | 59704270 D1 | | 20-09-2001 |
| | | | EP | 0807641 A2 | | 19-11-1997 |
| | | | ES | 2162153 T3 | | 16-12-2001 |
| | | | US | 5910550 A | | 08-06-1999 |
| EP 0849282 | A | 24-06-1998 | EP | 0849282 A2 | | 24-06-1998 |
| | | | JP | 10182733 A | | 07-07-1998 |
| | | | US | 6127327 A | | 03-10-2000 |
| DE 1920187 | A | 13-11-1969 | DE | 1920187 A1 | | 13-11-1969 |
| | | | GB | 1194286 A | | 10-06-1970 |
| | | | NL | 6902357 A | | 28-10-1969 |
| WO 9820053 | A | 14-05-1998 | DE | 19645430 A1 | | 07-05-1998 |
| | | | AT | 201420 T | | 15-06-2001 |
| | | | AU | 747797 B2 | | 23-05-2002 |
| | | | AU | 7001898 A | | 29-05-1998 |
| | | | BR | 9712737 A | | 19-10-1999 |
| | | | CZ | 9901533 A3 | | 15-09-1999 |
| | | | DE | 59703618 D1 | | 28-06-2001 |
| | | | DK | 935620 T3 | | 06-08-2001 |
| | | | WO | 9820053 A1 | | 14-05-1998 |
| | | | EP | 0935620 A1 | | 18-08-1999 |
| | | | ES | 2158601 T3 | | 01-09-2001 |
| | | | GR | 3035947 T3 | | 31-08-2001 |
| | | | HU | 9904283 A2 | | 28-04-2000 |
| | | | JP | 2001503464 T | | 13-03-2001 |
| | | | KR | 2000053025 A | | 25-08-2000 |
| | | | NO | 992141 A | | 04-05-1999 |
| | | | NZ | 335418 A | | 22-12-2000 |
| | | | PL | 333069 A1 | | 08-11-1999 |
| | | | PT | 935620 T | | 28-09-2001 |
| | | | SK | 56399 A3 | | 14-02-2000 |
| | | | TR | 9900973 T2 | | 21-07-1999 |
| | | | US | 6133209 A | | 17-10-2000 |
| WO 02092645 | A | 21-11-2002 | DE | 10123553 A1 | | 21-11-2002 |
| | | | WO | 02092645 A1 | | 21-11-2002 |